

## ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА ЗУН-ТОРЕЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Смелый Р.В., Канева Е.В., Ощепкова А.В., Айсуева Т.С., Финкельштейн А.Л.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, srv47@yandex.ru*

Донные отложения континентальных озер являются природными архивами и несут информацию об изменениях режима осадконакопления, связанного с изменениями природной среды и климата в прошлом. Особый интерес представляет изучение осадков озер Восточной Сибири для палеоклиматических реконструкций континентальных регионов. Индикаторами изменения режима осадконакопления могут служить такие минеральные группы как карбонатные минералы, кварц, глинистые минералы, полевые шпаты и некоторые другие.

Объектом настоящего исследования являются донные отложения озера Зун-Торей, расположенного в пределах Торейской впадины на юге Восточного Забайкалья и входящего в систему Торейских озёр. Зун-Торей – бессточное солоноватое озеро, площадь водного зеркала озера составляет 302 км<sup>2</sup> при глубине около 7 м. Керна диаметром 6-8 см и длиной 94 см был отобран гравитационным керноотборным устройством ударно-канатного типа и поделен на части с шагом 1 см. Масса каждого сантиметра керна была распределена среди различных методов анализа.

Целью настоящей работы является сравнение различных методик определения минерального состава озерных карбонатно-силикатных отложений: с помощью рентгенофазового дифракционного анализа методом Ритвельда и методом регуляризованных ссылочных отношений. Для сопоставления результатов был также применен расчётный физико-химический анализ на основе данных об элементном составе.

Методом рентгеновской дифракции определяется минералогический состав керна донных отложений, а также производится количественное определение идентифицированных фаз в порошковом образце. Определение минерального (фазового) состава проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Дифрактометр оснащен сцинтилляционным детектором и зеркалом Гёбеля. Источником  $\text{CuK}\alpha$  излучения служит рентгеновская трубка с  $\text{Cu}$ -анодом. Напряжение и ток рентгеновской трубки: 40 кВ, 40 мА. Измерения проводили в пошаговом режиме: шаг сканирования -  $0.02^\circ 2\theta$  в диапазоне дифракционных углов  $2\theta$  от  $3^\circ$  до  $80^\circ$ , время экспозиции – 1 с, вращение образца – 15 об/мин. Образцы для измерения готовили набивкой и вырав-

ниваем порошка в специальной кювете. Обработка дифрактограмм выполнена с использованием двух пакетов программных средств – программа TOPAS 4 (метод Ритвельда) [Bruker..., 2008] и пакет «ИПС ФИ» (метод регуляризованных ссылочных интенсивностей) [Якимов и др., 2009]. Определение содержания основных порообразующих элементов были выполнены на рентгеновском флуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией S8 Tiger (Bruker AXS). Физико-химическое моделирование (ФХМ) выполнено с помощью программного комплекса «Селектор» [Чудненко, 2010].

В образцах донных отложений озера Зун-Торей были идентифицированы следующие фазы (в скобках указан № в базе данных PDF [ICDD]): кварц  $\text{SiO}_2$  (86-1560); карбонаты: доломит  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$  (34-517), анкерит  $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$  (84-2066, 84-2067), кальцит  $\text{CaCO}_3$  (72-1651, 86-2336); полевые шпаты: анортотлаз  $(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$  (9-478), альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (9-466); слоистые силикаты: иллит  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (9-343, 29-1496, 43-685), клинохлор  $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  (29-701) и палыгорскит  $\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$  (88-1951).

Результаты расчетов зависимости содержания минеральных групп по глубине керна тремя упомянутыми способами: с помощью программы TOPAS 4 (PDF-2, 2007 г.), программы ИПС ФИ (PDF-4, 2001 г.) и физико-химического моделирования (ФХМ) исходя из элементного состава, демонстрируют удовлетворительное согласие поведения зависимости содержания кварца, карбонатов и полевых шпатов от глубины. Расхождение между результатами определения содержания полевых шпатов больше, чем для кварца и карбонатов. Идентификация полевых шпатов затруднена из-за часто присутствующих изоморфных примесей в калиевом полевошпате, изменением упорядоченности позиций катионов Al и Si в плагиоклазах, суперпозицией пиков кварца с относительно высоким уровнем его содержания. Как и ожидалось, наибольшее расхождение между определениями наблюдается для слоистых силикатов (илов, глин, слюд и др.). Работа по расшифровке результатов рентгеновского дифракционного анализа слоистых силикатов, особенно глинистых минералов, является сложной задачей и требует использования специальных процедур обработки

Таблица 1. Стандартное отклонение между тремя способами определения минерального состава

Пары методов оценки минерального состава	Кварц С ср. – 16 %, мас.		Карбонаты С ср. – 25 %, мас.		Полевые шпаты С ср. – 23 %, мас.		Слоистые силикаты С ср. – 33 %,мас.	
	SD, мас. %	RSD	SD, мас. %	RSD	SD, мас. %	RSD	SD, мас.%	RSD
TOPAS 4 – ФХМ	3.1	19 %	2.6	11%	9.0	33%	5.2	16 %
ИПСФИ – ФХМ	2.8	18 %	4.4	18%	6.3	33%	6.0	18 %
TOPAS 4 – ИПС ФИ	2.2	12 %	5.0	20%	5.7	21%	6.0	18 %

образцов и специализированного математического аппарата [Солотчина, 2009].

В табл. 1 даны стандартные отклонения (SD) и относительные стандартные отклонения (RSD) между тремя использованными способами определения минерального состава. В таблице приведены также средние содержания минеральных групп (С ср.). Исходя из приведенных данных, трудно отдать предпочтение какому-либо из рассмотренных методов оценки минерального состава. Стандартное отклонение между определениями содержания кварца и карбонатов составляет 2-5 мас. %, для полевых шпатов и слоистых силикатов оно несколько больше – 5-9 мас. %, при сопоставимых вариациях содержания в диапазоне приблизительно 10-40 мас. %. Относительное стандартное отклонение результатов определения для большинства пар методов составляет меньше 30 %, и такие определения следует считать количественными. Относительное стандартное отклонение более 30 % наблюдается между результатами рентгенофазового и физико-химического анализа для случая определения полевых шпатов, которое соответствует лишь приближенно-количественному определению.

В результате вывода, три рассмотренных способа определения минерального состава не являются полностью независимыми. В методах, основанных на измерении рентгеновской дифракции (TOPAS 4, ИПС ФИ) используются одни и те же экспериментальные данные, но разные вычислительные алгоритмы и процедуры обработки дифрактограмм. В способе, основанном на физико-химическом моделировании, наряду с данными рентгенофлуоресцентного

элементного анализа, используются данные о качественном минеральном составе, полученные методом рентгеновской порошковой дифракции. Кроме того, вариации содержания некоторых элементов имеют выраженную корреляцию с вариациями содержания минеральных групп. Полученные данные позволяют оценить погрешность рентгенофазового порошкового анализа при определении содержания минеральных групп в карбонатно-силикатных осадочных породах при отсутствии альтернативного способа оценки этой погрешности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2009. 234 с.
2. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2010. 287 с.
3. Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е. Регуляризация метода ссылочных интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1. 2009. 2. С. 71-80.
4. Bruker AXS. Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data (User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) 2008.
5. ICDD Products, <http://www.icdd.com/products/>